

Ni(0)/NHC 錯体を用いた炭素-フッ素結合切断反応

(阪大院工¹・オタワ大学²) ○井宮 弘人¹・Andrella Nicholas Orlando²・星本 陽一¹・大橋 理人¹・生越 専介¹

Carbon-Fluorine Bond Cleavage Using Ni(0)/NHC Complexes (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, University of Ottawa) ○Hiroto Imiya,¹ Andrella Nicholas Orlando,² Yoichi Hoshimoto,¹ Masato Ohashi,¹ Sensuke Ogoshi¹

Treatment of α,α,α -trifluorotoluene with $[\text{Ni}(\text{I}^{\text{tPr}})_2]_2(\text{cod})$ (I^{tPr} =1,3-diisopropylimidazole-2-ylidene) underwent a carbon-fluorine bond cleavage to afford *trans*- $[(\text{I}^{\text{tPr}})_2\text{Ni}(\text{F})(\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$. Its molecular structure was confirmed by NMR and X-ray analyses.

Keywords : Carbene-Fluorine Bond Cleavage; Nickel; N-Heterocyclic Carbene;

遷移金属に対する酸化的付加を経る炭素-フッ素結合の切断は、含フッ素化合物を出発原料とする分子変換反応を開発する上で重要な鍵過程である。現在、様々な遷移金属活性種を用いた sp^2 -炭素-フッ素結合切断反応が開発されている。¹ 一方で、 sp^3 -炭素-フッ素結合を遷移金属活性種を用いて切断した報告はごくわずかである。² 本研究では、Ni(0)/NHC 錯体を用いた sp^3 -炭素-フッ素結合切断の開発を試みた。

$[\text{Ni}(\text{I}^{\text{tPr}})_2]_2(\text{cod})$ (I^{tPr} = 1,3-diisopropylimidazole-2-ylidene) と α,α,α -トリフルオロトルエンを混合したところ、炭素-フッ素結合切断が進行し、フルオロニッケル(II)錯体 *trans*- $[(\text{I}^{\text{tPr}})_2\text{Ni}(\text{F})(\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ を与えた。この錯体の構造を NMR および単結晶 X 線構造解析により明らかにした (Scheme1)。

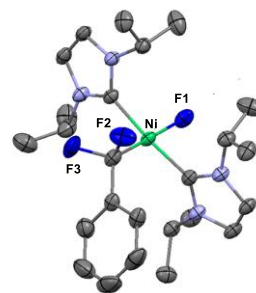
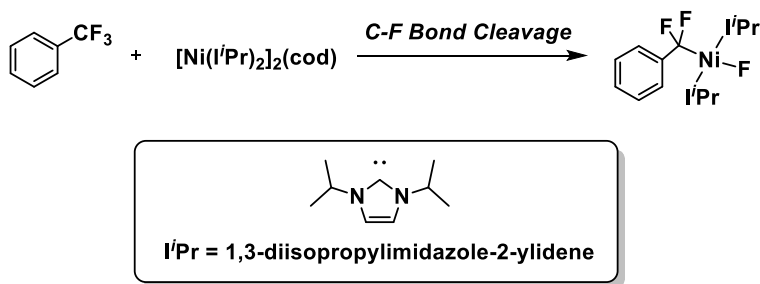


Figure1 . ORTEP Drawing of *trans*- $[(\text{I}^{\text{tPr}})_2\text{Ni}(\text{F})(\text{CF}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$

Scheme1 . The reaction of α,α,α -trifluorotoluene with $[\text{Ni}(\text{I}^{\text{tPr}})_2]_2(\text{cod})$

1) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2119.

2) (a) J. Choi, D. Y. Wang, S. Kundu, Y. Choliy, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Science* **2011**, 332, 1545.

(b) R. Doi, K. Kikushima, M. Ohashi, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3276.